



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**TRATAMENTOS SUPERFICIAIS CONTRA A CORROSÃO DE
ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO**

Aluna : Gisele Buaszczyk

Matrícula : 129912

Professora Orientadora : Dr. Jane Zoppas Ferreira

Novembro 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**TRATAMENTOS SUPERFICIAIS CONTRA A CORROSÃO DE
ARMADURAS EM CONCRETO ARMADO**

Aluna : Gisele Buaszczyk

Professora Orientadora : Dr. Jane Zoppas Ferreira

Trabalho de diplomação apresentado em 4 de dezembro de 2009, dentro do programa de Graduação em Engenharia de Materiais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheira de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Novembro 2009

*"Aprender é a única coisa
de que a mente nunca se
cansa, nunca tem medo e
nunca se arrepende."*

(Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho somente foi possível graças à colaboração direta de várias pessoas e entidades. Gostaria de agradecer a todas elas e em particular :

ao Laboratório de Corrosão (Lacor) – EMT/UFRGS, por disponibilizar o espaço físico, os equipamentos e os recursos para o desenvolvimento de parte da pesquisa;

à orientadora Dr. Jane Zoppas Ferreira, pela orientação oportuna e eficiente e pela disponibilidade, compreensão e amizade demonstrada ao longo do trabalho ;

ao professor Dr. Álvaro Meneguzzi, pela atenção, incentivo, disponibilidade e pela ajuda no desenvolvimento do trabalho experimental ;

ao Msc. Tiago Lemos Menezes, ao bolsista de graduação Renan Araújo de Souza, à técnica Ivone Ana Dadalt, e ao engenheiro Martin Renato Bischoff, pela ajuda na realização dos ensaios eletroquímicos ;

ao Laboratório de Bioadesão e Higiene dos Materiais (UBMH) do Instituto Nacional de Pesquisa Agrônoma (INRA Massy-França) e ao Laboratório de Engenharia de Processos e Materiais (LGPM) da Ecole Centrale Paris (ECP-França) pela concessão de recursos materiais e acolhimento na etapa inicial do desenvolvimento do trabalho ;

aos orientadores Dr. Catherine Dagbert e Dr. Thierry Meylheuc pela proposta inicial do estudo da corrosão em armaduras de concreto armado, pelo esclarecimento do assunto e pelo apoio e acompanhamento no início da pesquisa ;

ao Laboratório de Ensaio e Modelos Estruturais LEME - UFRGS pela disponibilização de materiais.

e, finalmente, agradeço aos professores da UFRGS e da Ecole Centrale Paris, por seus ensinamentos e conduta profissional que contribuíram para minha formação pessoal e formação profissional em engenharia de materiais.

RESUMO

A corrosão das armaduras é um dos problemas mais críticos das estruturas de concreto, podendo comprometer severamente sua capacidade de serviço. Dentre os principais agentes iniciadores do processo corrosivo estão a carbonatação e a entrada de íons agressivos, tais como os íons cloretos. Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da tratamentos superficiais a base de tensoativos e de silanos contra a corrosão das armaduras de concreto armado expostas a ação de carbonatos e cloretos. O condicionamento das armaduras de aço CA-50 foi realizado separadamente em soluções de silano BTSE, tensoativo Arkopal-60 e tensoativo BIO (sintetizado a partir de bactérias *Pseudomonas Fluorescens*, presentes na folha da alface) em concentrações de 10% e 100% em massa. Os resultados mostram que o tensoativo BIO forma uma camada adsorvida na superfície da armadura que dificulta o contato do eletrólito com a armadura, assim como a penetração de O₂ e de CO₂ tanto em presença de carbonatos como de cloretos. A camada adsorvida foi mais homogênea para concentrações de 10% em massa deste tensoativo. Todas as amostras submetidas a ensaios eletroquímicos em meio carbonatado mostraram-se passivadas em meio alcalino. Uma vez a superfície do metal passivada, verifica-se que as amostras tratadas com BIO 10, BIO 100 e BTSE se mostram mais resistentes à dissolução eletroquímica do filme passivador. Em solução carbonatada em presença cloretos, verifica-se que o cloreto ataca o tratamento. Nas amostras BTSE e ARKOPAL ocorre a formação de um filme poroso, instável e não aderente de hematita.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contextualização da pesquisa.....	1
1.2 Objetivos e motivação do trabalho	2
1.3 Organização do trabalho.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Conceitos Básicos : concreto armado.....	5
2.2 Corrosão de armaduras	6
2.2.1 O mecanismo da corrosão	6
2.2.2 Agentes agressivos	10
2.2.3 Efeito da ação dos cloretos.....	10
2.2.4 Indução da corrosão por carbonatação	11
2.2.5 Tipos de corrosão	13
2.2.6 Principais propriedades afetadas pela corrosão das armaduras.....	13
2.3 Eletroquímica.....	14
2.3.1 Polarização eletroquímica e potencial de corrosão	14
2.3.2 Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão.....	14
2.3.3 Medida do Potencial de Corrosão	15
2.3.4 Curvas de polarização	15
2.4 Tratamentos superficiais contra a corrosão	16
2.4.1 Tensoativos.....	17
2.4.2 Mecanismo de ação de tensoativos como tratamentos contra a corrosão	18
2.4.3 Silanos como tratamento superficial no combate à corrosão	20
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	23
3.1 Materiais.....	23
3.1.1 Substrato.....	23
3.1.2 Tratamentos superficiais	23

3.2	Ensaio : Metodologia	24
3.2.1	Síntese de biotensoativo	24
3.2.2	Determinação da atividade superficial do biotensoativo.....	24
3.2.3	Determinação do caráter iônico do biotensoativo	25
3.2.4	Preparação das amostras de armadura.....	25
3.2.5	Tratamento superficial.....	25
3.2.6	Ensaio eletroquímico.....	26
3.2.7	Análise dos produtos de corrosão.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1	Determinação da atividade superficial do biotensoativo	29
4.2	Determinação do caráter iônico do biotensoativo	30
4.3	Ensaio eletroquímico	30
4.4	Análise dos produtos de corrosão.....	38
5.	CONCLUSÃO	41
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	42
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização da pesquisa

O concreto armado é um dos materiais de construção mais empregados atualmente. Ao longo dos anos, percebeu-se um equívoco feito em relação à durabilidade e a resistência desse material composto concreto/aço. Pensava-se que um concreto com uma razoável resistência seria um concreto durável e que a estrutura e as condições criadas pelo concreto seriam suficientes para proteger fisicamente e quimicamente as armaduras metálicas de seu interior frente à corrosão. Hoje já se sabe que, para muitas condições de exposição, tanto a resistência quanto a durabilidade do concreto armado são questionáveis.

A principal causa de problemas em estruturas de concreto armado correntes é proveniente de corrosão da armadura, com consequências que vão desde estéticas, afloramento de produtos de corrosão, a até de estabilidade, diminuição da resistência mecânica. Os altos custos globais, que envolvem tanto a perda do material deteriorado quanto a correção do problema, o comprometimento da estabilidade estrutural inerente ao desenvolvimento do processo corrosivo e, por fim, a elevada incidência e reincidência do fenômeno são alguns dos aspectos que fazem da corrosão de armaduras certamente a principal manifestação patológica em estruturas de concreto desde o início do século passado.

Segundo Gemelli (1), estima-se que a corrosão de aços em concreto destrua 25% da produção mundial de aço por ano, o que corresponde a aproximadamente 7 toneladas por segundo. O custo total da corrosão está avaliado em 4% do produto nacional bruto. Tais dados demonstram a importância que envolve o fenômeno da corrosão. Além disso, o corrosão de armaduras em concreto é igualmente responsável por perdas humanas, devido à queda de viadutos, pontes, edifícios e até mesmo por acidentes de trânsito ferroviário, rodoviário e aéreo. Exemplos de problemas ocorridos em virtude do processo de corrosão não faltam, como a recente queda de edifício à beira-mar em Capão da Canoa (RS) em julho deste ano com o soterramento de 3 moradores devido à corrosão generalizada de suas estruturas ou ainda, a queda, 10 dias após sua conclusão, da ponte do rio Guaíba (RS) com corrosão sob tensão. As causas das patologias, de modo geral, segundo vários autores, são devidas a problemas na execução, projeto e manutenção (2).

No Brasil, a situação é particularmente séria, tendo em vista o fato de que muitas de suas cidades situam-se em regiões litorâneas, submetidas à ação extremamente agressiva das atmosferas marinhas ricas em cloretos. Associado a isto não se pode ignorar que a

agressividade ambiental aumentou muito com o crescimento e a industrialização, favorecendo desta forma a redução da vida útil das estruturas de concreto armado.

Diante desta problemática, busca-se, através desta pesquisa, desenvolver novos tratamentos superficiais contra a corrosão em armaduras de concreto armado. Tem-se como foco principal, a análise do desempenho de tensoativos de origem biológica em diferentes concentrações, tensoativos de origem petrolífera e silanos.

São consideradas variáveis que simulam as condições às quais as armaduras estão submetidas no interior do concreto. Como o efeito dos cloretos e carbonatos tem muita importância na durabilidade das estruturas, é relevado seu estudo na pesquisa como agentes facilitadores do processo de corrosão do aço.

A utilização de tratamentos superficiais justifica-se igualmente como fator econômico, pois, devido ao melhor desempenho do aço no concreto, representa menor custo de manutenção das estruturas durante a sua vida útil.

1.2 Objetivos e motivação do trabalho

A corrosão das armaduras modifica parâmetros utilizados no dimensionamento estrutural gerando efeitos deletérios consideráveis : a redução da seção transversal das barras de armadura, o aumento das tensões internas de tração, fissuração do concreto devido ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície das barras de armadura e na estrutura dos poros e à diminuição da aderência entre a armadura e o concreto.

A relevância destes efeitos, tanto sob o ponto de vista do comportamento da durabilidade quanto do desempenho estrutural e econômico, explica porque a corrosão de armadura é um tema que tem recebido atenção especial e justifica porque a mesma foi adotada como um dos focos da presente pesquisa.

O estudo do processo de corrosão e o desenvolvimento de novas modificações superficiais de estruturas metálicas é motivo de estudos de vários pesquisadores em todo o mundo, a exemplo de Catherine Dagbert, Thierry Meylheuc e Marie-Noëlle Bellon Fontaine (3), equipe de pesquisadores franceses, a qual tive a oportunidade de conhecer durante minha passagem pela Ecole Centrale Paris (ECP), França, para a realização de estudos em engenharia no programa de dupla-diplomação UFRGS/ECP. Após a obtenção de bons resultados na utilização de tensoativos de origem de bactérias da família *Pseudomonas fluorescens* 495 como inibidores da corrosão em aço inoxidável, resolveu-se avaliar sua eficácia em substrato de aço estrutural, em condições de utilização da construção civil.

A fim de dar continuidade a esta linha de pesquisa de utilização de tensoativos no Brasil, ensaios comparativos foram realizados com o tensoativo comercial Arkopal-60, de origem petrolífera. Mais além, as pesquisas foram estendidas à utilização do silano Bis-1,2-trietoxisilietano (BTSE), em virtude dos resultados promissores destes revestimentos em aços e aços galvanizados obtidos pelos pesquisadores do Laboratório de Corrosão Lacor-UFRGS.

Entre os objetivos específicos, podem ser citados :

- Entender o comportamento das armaduras no concreto armado e o mecanismo da corrosão;
- Identificar os principais fatores de aceleração da corrosão das armaduras ;
- Sintetizar e caracterizar o biotensoativo de origem bacteriana da família *Pseudomonas fluorescens* 495 ;
- Condicionar armaduras de concreto armado nos tratamentos citados abaixo e avaliar a eficácia de sua deposição :
 - Biotensoativo em diferentes concentrações (10 e 100% em massa) ;
 - Tensoativo *Arkopal-60* (10% em massa) ;
 - Silano BTSE ;
- Simular as condições de serviço da armadura no interior do concreto para avaliar a corrosão diante da ação da carbonatação e dos cloretos;
- Avaliar o comportamento das armaduras e dos condicionadores frente à corrosão por meio de técnicas eletroquímicas ;
- Inferir sobre o mecanismo de interação do tratamento superficial.

Como a corrosão do aço no interior dos concretos possui influência de muitas variáveis, devido ao pouco tempo e à escassez de recursos financeiros, procurou-se isolar alguns parâmetros que são importantes para a pesquisa.

1.3 Organização do trabalho

Inicialmente é apresentado o sistema concreto/aço para situar as condições às quais as armaduras de aço estão sujeitas. O referencial teórico sobre o assunto da corrosão em concreto armado é abordado, enfatizando-se o comportamento eletroquímico do aço, possíveis causas e agentes agressivos que desencadeiam e agravam a corrosão, além das

técnicas utilizadas para a avaliação da corrosão. Na sequência, é feita uma revisão de estudos realizados sobre diferentes tipos de tensoativos e silanos e seu mecanismo de ação.

O programa experimental expõe o planejamento da pesquisa, os materiais utilizados, a preparação, caracterização, métodos eletroquímicos e não-eletroquímicos para avaliação da corrosão.

Por fim, os resultados são discutidos segundo as principais variáveis dependentes do estudo, potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão, produtos formados na corrosão e se apresenta objetivamente as conclusões do estudo, abordando-se o desempenho geral dos tratamentos superficiais das armaduras de concreto armado frente à corrosão. Além disso, são propostas sugestões para futuros trabalhos sobre o tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos Básicos : concreto armado

O concreto armado é um dos materiais mais utilizados na construção civil. Diferencia-se do concreto devido ao fato de receber uma armadura metálica responsável por resistir aos esforços de tração, enquanto que o concreto em si resiste aos esforços de compressão. Na figura 1, pode-se observar esquema representativo de estruturas em concreto armado. A ligação entre o concreto e a armadura de aço é promovida pela aderência do cimento e por efeitos de natureza mecânica.

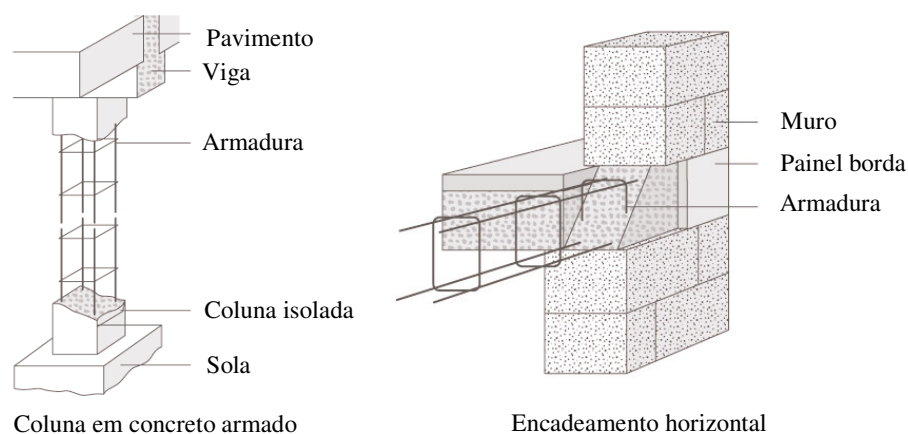


Figura 1. Estruturas em concreto armado (2)

O concreto em si é uma mistura compacta de:

- agregados graúdos: pedras britadas, seixos rolados;
- agregados miúdos: areia, pedregulhos;
- aglomerantes: cimento ou cal;
- água;
- aditivos: corantes, aceleradores, fibras...

Com efeito, no concreto endurecido, o cimento não está mais sob a sua forma inicial, mas sob a forma de uma mistura de cristais que resultam da sua reação de hidratação. Esses cristais são constituídos principalmente de sílica, alumina, magnésia e cal, assim como os granulados adicionados à massa. No momento da fabricação do concreto, a quantidade de

água introduzida para a hidratação do cimento é sempre superior à quantidade estequiométrica necessária. Assim, o cimento hidratado é um meio poroso.

O conjunto concreto/armadura apresenta grande durabilidade. O concreto forma uma camada de proteção física e química em volta das peças de armadura, impedindo a oxidação da armadura. No entanto, ao longo do tempo, o concreto sofre desgastes provocados pelo meio em que se apresenta. Inicialmente os poros do concreto são preenchidos por água que se carrega de íons para respeitar o equilíbrio químico com os hidratos do cimento (4). Quando o cimento seca ao ar livre, ocorre a dessaturação de água dos poros e estes são preenchidos parcialmente por ar. O CO_2 presente na atmosfera é então suscetível de difundir através da fase gasosa do cimento (a difusão através da fase líquida é negligenciável, constata-se que os cimentos totalmente saturados em água se carbonatam apenas sobre a sua camada externa, mais exposta).

2.2 Corrosão de armaduras

2.2.1 O mecanismo da corrosão

A corrosão de um material pode ser definida como a sua reação com os elementos do ambiente no qual se encontra, provocando a perda de suas propriedades essenciais, como a resistência mecânica, a ductibilidade e a elasticidade (5).

Segundo Gentil (6), pode-se ter vários tipos de corrosão em estruturas de concreto armado. A deterioração por ação química, conhecida por corrosão do concreto, pode ocorrer tanto na pasta de cimento quanto no agregado. É normalmente caracterizada pela fragilização da matriz devido a transformações cristalinas e ao desenvolvimento de microfissuras. Geralmente é desencadeada pela exposição do concreto a ácidos e bases fortes.

No caso das armaduras, se desenvolvem os clássicos processos de corrosão por ação eletroquímica. A corrosão eletroquímica se constitui em uma das principais causas de deterioração precoce do concreto armado e representa aproximadamente 40% das causas da redução da vida útil das construções envolvidas.

O processo eletroquímico de corrosão das armaduras é baseado na formação de uma pilha eletrolítica. Para que a pilha seja formada é necessária a existência de uma diferença de potencial entre pontos da superfície da armadura ou do material que a envolve, a existência de um eletrólito caracterizado pela solução presente nos poros do concreto e é necessário que haja oxigênio para que ocorram as reações de redução.

As fontes geradoras de uma diferença de potencial (d.d.p.) no concreto, produzindo as pilhas de corrosão são devidas a diferenças de umidade, aeração, de concentração salina, de tensão no aço ou no concreto ou eventuais correntes de fuga ou ainda pares galvânicos. Entre as causas da d.d.p, a formação da pilha de aeração diferencial é a principal delas, onde, nas regiões mais aeradas, concretos mais porosos, formam-se as zonas preferencialmente anódicas e, nas regiões menos aeradas, formam-se as zonas catódicas (6). Deve-se lembrar que, para que ocorra corrosão, não é necessária a existência de uma importante d.d.p. O que é realmente importante é a diferença entre os potenciais de equilíbrio das reações anódicas e catódicas, pois esta é a força eletromotriz do processo de corrosão.

O eletrólito, correspondendo à fase líquida dos poros do concreto atua no movimento iônico entre as regiões catódica e anódica, fechando o circuito elétrico, solvatando os íons metálicos resultantes da dissolução. O teor de umidade presente no concreto é de fundamental importância nesse processo, pois, além do transporte dos íons entre o cátodo e o ânodo, e de dissolver o oxigênio do exterior até a armadura, age na resistividade elétrica do material, facilitando ou retardando as reações de corrosão.

Para a corrosão da armadura, o processo anódico está relacionado com a dissolução do ferro em íons que passam para a solução presente nos poros do concreto segundo a reação de oxidação (reação 1):



Os íons Fe^{2+} em contato com água tendem a hidrolisar, acidificando o meio. O excesso de elétrons livres flui através da armadura para regiões catódicas onde são consumidos em reações de redução, para preservar a neutralidade elétrica. A reação catódica que prevalece é a redução do oxigênio (reação 2) :



Os íons hidroxila (OH^-) produzidos pelas reações catódicas migram sob a influência do campo elétrico em direção à região anódica onde neutralizam os íons de ferro (Fe^{2+}), como ilustrado na figura 2, formando produtos de corrosão que podem ser óxidos e hidróxidos de ferro (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) solúveis ou insolúveis no meio.

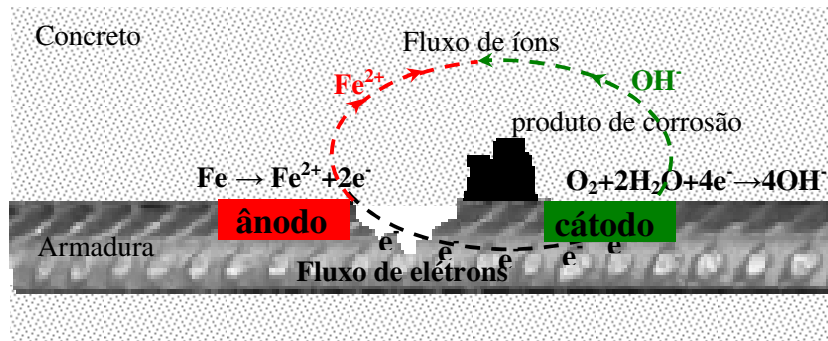


Figura 2. Esquema representativo da corrosão

Os produtos de corrosão insolúveis formados se depositam junto à interface aço/concreto gerando tensões que levam à formação de fissuras e lascamentos no concreto. Segundo Broomfield (7), para o caso do Fe_2O_3 (hematita), ocorre o aumento de 2 vezes o volume do aço que foi corroído, enquanto que esse mesmo produto, quando hidratado, aumenta de volume de 2 a 10 vezes.

As estruturas de concreto, livremente expostas ao ambiente, geralmente têm uma quantidade de oxigênio difundida no recobrimento capaz de suprir as reações catódicas.

Os principais constituintes encontrados na água do poro são os íons metálicos alcalinos (Na^+ e K^+), íons cálcio (Ca^+), íons hidroxila (OH^-) e os íons sulfatos (SO_4^{2-}) que conferem elevada alcalinidade ao concreto, pH entre 12 e 14. Essa condição de elevada alcalinidade proporcionada pelo concreto, faz com que se forme sobre o aço uma película fina, contínua e aderente de óxidos. Diz-se que o metal está passivado, protegido contra a corrosão. Tal comportamento pode ser explicado pela passivação termodinâmica do aço, através do *Diagrama de Pourbaix* (figura 3), que relaciona potencial e pH para o sistema ferro/água a 25°C. Esse diagrama de equilíbrio permite identificar se o aço está em uma região passiva, ativa ou de imunidade em relação à corrosão. Porém, não se pode determinar a cinética do processo e, assim, a velocidade das reações de corrosão.

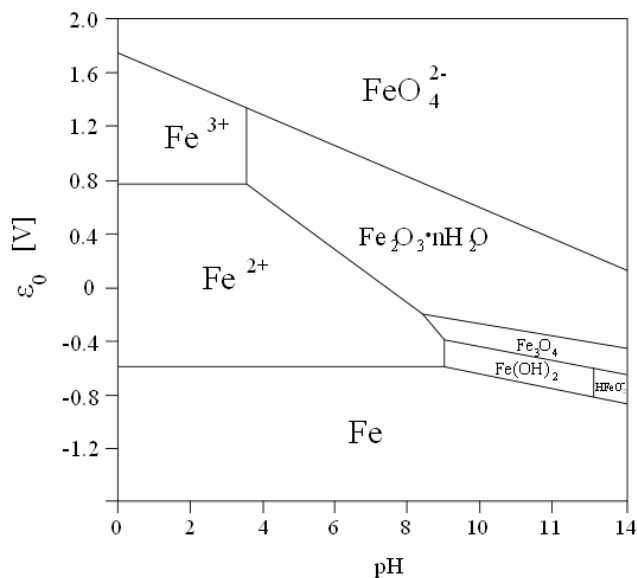
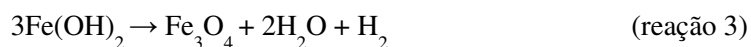
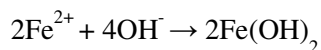


Figura 3. Diagrama de Pourbaix Fe/H₂O a 25°C (7)

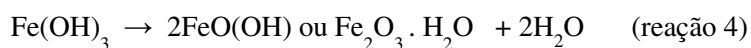
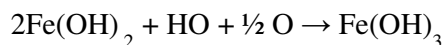
A elevada alcalinidade da pasta hidratada de cimento é elemento essencial para a passivação do aço contra a corrosão e, com o decréscimo do pH da solução dos poros, é alterada a solubilidade do filme de passivação.

Em presença de oxigênio, para $12 < \text{pH} < 13$, os potenciais de corrosão do ferro se situam na faixa de +0,1V a -0,4V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio e compreendem a região de passividade, é o que acontece com o aço no concreto, quando são formadas as películas passivantes de óxidos Fe₂O₃ e o Fe₃O₄, hidratados ou não, segundo as seguintes reações :

Meio deficiente em O₂



Meio aerado



No momento da concretagem, se o aço já apresentar corrosão superficial, a constituição dessa película passiva segundo Helene(8) é de óxido duplo de cálcio e ferro

(ferrita de cálcio) resultante da reação da ferrugem superficial ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



A região de corrosão, onde o ferro se dissolve em forma de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , representa situações onde pode ocorrer corrosão do aço no concreto, principalmente para $\text{pH} < 9$ e potenciais entre $-0,25\text{V}$ e $-0,6\text{V}$. Na região de imunidade, para valores de potenciais muito negativos, o ferro metálico é a fase estável e não ocorre corrosão. Manter a armadura nestas condições corresponde a aplicar proteção catódica como por exemplo ânodos de sacrifício.

Como visto, o aço envolto pelo concreto, em função do elevado pH , reveste-se de um filme de passivação. A manutenção deste requer, simultaneamente, a presença de oxigênio, pH elevado e ausência de agentes agressivos. A corrosão ocorre geralmente por acidificação provocada por agentes agressivos ou por ruptura do filme devido à ação do íon cloreto. A ruptura do filme passivante pode ser causada igualmente devido a pontos fracos no óxido, originados por falhas no metal base, pode ocorrer por um aumento na temperatura da solução com a dissolução dos óxidos que passivam a superfície do metal, ou devido a solicitações mecânicas no substrato metálico aliadas à fragilidade do filme.

2.2.2 Agentes agressivos

O desenvolvimento do processo eletroquímico da corrosão do aço no concreto envolve uma série de fatores. Como visto, na ausência de agentes externos, o concreto age como uma cobertura alcalina de proteção para o aço, que se encontra revestido com uma película passiva intacta. Entretanto, quando ocorre a interferência de agentes externos, a estabilidade eletroquímica que antes existia fica comprometida, apresentando com o tempo sinais de deterioração da armadura.

Em relação aos agentes agressivos indutores da corrosão do aço no concreto, os mais importantes e conhecidos são os íons cloretos e a carbonatação.

2.2.3 Efeito da ação dos cloretos

A corrosão desencadeada por ataque de íons cloreto é uma das formas mais agressivas de deterioração das armaduras em concreto armado. Sua importância é particularmente

grande no Brasil, que apresenta um considerável número de cidades situadas na faixa litorânea.

Os cloretos podem ser incorporados ao concreto pela água de amassamento, por aditivos aceleradores de pega e endurecimento ou por agregados contaminados, assim como podem penetrar no concreto exposto a ambientes industriais ou marinhos.

Os cloretos, quando na forma cristalina, não apresentam ameaça à estrutura, pois os cristais são maiores que o diâmetro dos poros no interior do concreto. O problema surge no instante em que cristais, depositados na superfície do concreto, são diluídos pela água da chuva e entram em solução, começando a migrar pela estrutura dos poros.

Presentes na solução dos poros do concreto, os cloretos agem de forma localizada produzindo um ataque na superfície da armadura, que, segundo Gemelli(1), manifesta-se sob a forma de pequenas cavidades, de alguns micrômetros a alguns milímetros, os « pites ». Em consequência, ocorre a diminuição da seção da estrutura metálica e, conforme a concepção estrutural, pode levar ao colapso da estrutura.

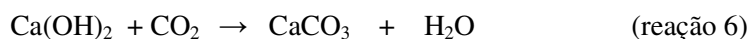
Uma vez quebrada a película de proteção da armadura, os íons cloretos apresentam uma característica catalisadora, agravando o processo de corrosão. De acordo com a teoria do complexo transitório(9), os íons cloreto competem com as hidroxilas pelos íons de ferro, produzidos pelo processo de corrosão, para a formação de compostos de corrosão solúveis, denominados complexos transitórios. No concreto adjacente à área anódica, a concentração dos cátions ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) aumenta, isto é, o pH cai, enquanto que a produção de íons hidroxilas (OH^-) ocorre na vizinhança das áreas catódicas do aço. Devido à queda local do pH no ânodo, um complexo solúvel de cloretos e ferro (FeCl_2 , FeCl_3) é formado. Estes complexos se difundem a partir do ânodo para outras regiões permitindo que a corrosão continue. Distante da armadura, onde ambos pH e concentração de oxigênio dissolvidos são altos, o complexo quebra, precipitando hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), liberando o íon cloreto para reagir posteriormente com outros íons de ferro no ânodo. Portanto, a corrosão das armaduras devido aos cloretos é mais preocupante que a corrosão devida à carbonatação pois os cloretos não são consumidos nas reações, ficando novamente livres.

2.2.4 Indução da corrosão por carbonatação

A carbonatação age de forma mais lenta e talvez não tão intensa quanto os cloretos, mas também representa uma deterioração perigosa para as estruturas, pois diminui a alcalinidade do concreto, alterando a estabilidade química da película passiva da armadura dando início a um processo de corrosão generalizada sobre o metal.

O mecanismo da carbonatação vem sendo estudado por diversos pesquisadores. Sabe-se que o mecanismo de penetração do CO_2 no concreto ocorre por difusão, mediante um gradiente de concentração desse gás no ambiente externo e no interior dos poros do material. Essa difusão do CO_2 para dentro do concreto é função da qualidade do concreto e da velocidade de avanço da frente de carbonatação, que é inversamente proporcional à distância da superfície do concreto.

O processo de carbonatação é complexo e pode ser simplificado pela equação seguinte.



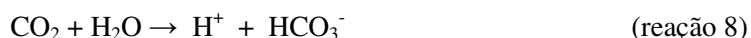
A partir das reações de hidratação do cimento, são liberados hidróxidos alcalinos, entre eles o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Esse, por sua vez reage com o gás carbônico, CO_2 , formando os carbonatos, CaCO_3 , e água, H_2O .

O mecanismo se desenvolve em várias etapas:

a) Dissolução do hidróxido de cálcio:



b) Penetração por difusão do gás carbônico na fase gasosa dos poros e dissolução na solução do poro:



c) Formação do íon carbonato:



d) Formação do carbonato de cálcio:



O hidróxido de cálcio (reação 7) bem como o gás carbônico (reações 8 e 9) dissolvem-se na solução dos poros do concreto, liberando os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} , que, ultrapassado o limite de solubilidade, reagem para formar o composto cristalino carbonato de cálcio (CaCO_3).

Entre as variáveis que influenciam a carbonatação, pode-se citar a finura, a natureza e a dosagem de cimento ou adições minerais, a relação água cimento ou água/aglomerante, a porosidade, a permeabilidade, a duração e as condições de cura, entre outras.

Com o processo de carbonatação, a solução aquosa dos poros do concreto sofre uma redução da alcalinidade. Inicialmente são observados valores de $\text{pH} > 12,5$ que se reduzem a valores de $\text{pH} < 9$. Conforme observado no diagrama de Pourbaix (figura 3), ocorre a despassivação da armadura através da dissolução do filme passivante. Na presença de um eletrólito acidificado e de oxigênio, a corrosão generalizada se estabelece sobre o metal.

2.2.5 Tipos de corrosão

A corrosão das barras de aço inseridas no concreto armado podem manifestar diferentes tipos de corrosão, entre elas :

- Corrosão generalizada : em toda a extensão da armadura, quando exposta ao meio corrosivo;
- Corrosão puntiforme: desgaste localizado sob forma de pites ou alvéolos ;
- Corrosão intergranular : ocorre nos contornos de grão da microestrutura do material, causando a descoesão e fratura frágil ;
- Corrosão trasgranular : ocorre no interior dos grãos e leva à ruptura quando houver solicitação mecânica;
- Fragilização pelo hidrogênio: ocasionada por hidrogênio atômico que, difundindo-se para o interior do metal pode causar descarbonatação e empoamento com consequente fragilização da estrutura.

Os casos de corrosão generalizada e puntiforme são os mais comuns. O primeiro, por afetar toda a extensão da armadura não provoca, em geral, danos muito graves dependendo do estágio da corrosão. O segundo caso, por se concentrar em pontos específicos, é o mais danoso e causa a perda de desempenho estrutural, pode acarretar uma ruptura frágil em seção definida sem aviso.

2.2.6 Principais propriedades afetadas pela corrosão das armaduras

- Aderência entre o aço e o concreto ;
- Redução da área da seção transversal das barras de armadura ;
- Redução da resistência à tração do aço ;
- Desenvolvimento de tensões de tração de fissuração ;
- Aumento da deformabilidade.

2.3 Eletroquímica

2.3.1 Polarização eletroquímica e potencial de corrosão

Uma vez estabelecida uma diferença de potencial entre duas regiões eletricamente conectadas, como é o caso de áreas anódicas e catódicas da armadura envolvida por concreto, o fluxo de corrente que surge na célula de corrosão origina um processo chamado polarização. Este processo provoca uma alteração dos potenciais das semi-células, que convergem dos valores de equilíbrio para um denominado potencial de corrosão (E_{cor}).

Sabe-se que, tratando-se de corrosão eletroquímica de metais, existem 3 tipos básicos de processos de polarização: ativação, concentração e resistência ôhmica. A polarização por ativação refere-se a reações que são controladas por uma etapa lenta (transferência de elétrons, formação de moléculas, evolução do hidrogênio). Na polarização por concentração, a reação é controlada pela corrente limite de difusão das espécies ativas próximas ao eletrodo. A polarização por resistência ôhmica ocorre devido à resistência elétrica e à formação de películas ou à deposição de precipitados sobre a superfície do eletrodo, dificultando a passagem de corrente.

Como visto, em decorrência dos fenômenos de polarização, a célula de corrosão tende a atingir um estado eletroquímico estacionário, no qual a velocidade das reações anódicas se iguala à velocidade das reações catódicas. O potencial característico deste estado corresponde ao chamado potencial de corrosão (E_{cor}). Observa-se ainda que a este potencial está associada uma densidade de corrente, denominada corrente de corrosão (I_{cor}).

2.3.2 Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão

Várias são as técnicas empregadas para a constatação e avaliação da corrosão. Entre as mais utilizadas encontram-se as técnicas eletroquímicas que, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico, e por isso, apresentarem maior confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas e não acarretarem sérios danos à estrutura no momento da aplicação. Além disso, podem ser utilizadas tanto em laboratório como em campo.

Na sequência são discutidas as técnicas de monitoramento do potencial de corrosão e as curvas de polarização.

2.3.3 Medida do Potencial de Corrosão

A técnica do monitoramento do potencial de corrosão consiste na medida deste em relação a um eletrodo de referência. Neste trabalho o eletrodo de trabalho compreende a armadura metálica e como eletrodo de referência é utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

O potencial eletroquímico é uma medida da maior ou menor facilidade da transferência de carga elétrica entre o aço e a solução contida nos poros do concreto, sendo, uma propriedade da interface aço/concreto (10). Seus valores indicam o balanço entre a reação anódica e catódica, não sendo possível, entretanto, extrair informações sobre a velocidade real de corrosão da armadura.

Segundo Andrade (11) o potencial de corrosão das armaduras embebidas no concreto é uma grandeza que indica uma situação de corrosão ou estado passivo destas, de forma aproximada.

Com relação aos critérios de avaliação dos resultados obtidos com a técnica do potencial de corrosão, a norma ASTM C-876 (12) caracteriza algumas faixas de potenciais com suas respectivas probabilidade de corrosão.

2.3.4 Curvas de polarização

Pode-se dizer que esta técnica avalia a inércia que um sistema metal-solução possui para desenvolver um processo de transferência de carga através da interface, devido a uma polarização imposta, tanto no sentido anódico como no sentido catódico. A partir dessa polarização, quanto maior a resistência oferecida pela sistema, menor é a velocidade do processo de corrosão da armadura.

Uma pequena polarização externa é aplicada a partir do potencial de corrosão (E_{cor}) da armadura através de uma fonte externa que pode ser tanto um galvanostato como um potenciostato em um sistema de três eletrodos, eletrodo de trabalho (ET), que é a armadura em estudo, contra-eletrodo (CE) auxiliar, normalmente uma chapa de platina e um eletrodo de referência (ER) como o de calomelano saturado.

Segundo Andrade (11), as curvas de polarização permitem a análise do tipo de processo corrosivo em andamento através da observação da magnitude dos valores numéricos medidos e pelas formas que descrevem como ilustrado na figura 4. Além disso, pode-se analisar o efeito dos inibidores, películas e filmes superficiais na armadura.

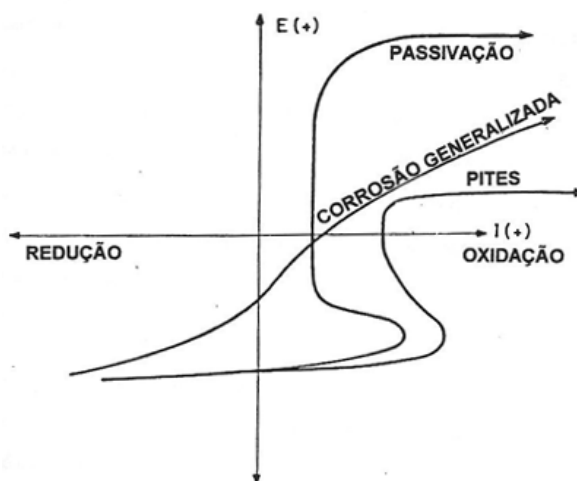


Figura 4. Exemplos típicos de curvas de polarização (11)

Quando ocorre a passivação observa-se que, em potenciais negativos (potenciais de ativação), a taxa de corrosão aumenta rapidamente com o desenvolvimento de potenciais mais positivos e repentinamente fica estagnada devido à formação de uma camada passivante.

A fim de evitar o problema da polarização por resistência ôhmica e facilitar os ensaios no estudo do processo de corrosão de armadura, é comum o emprego de armaduras isoladas e eletrólitos que buscam reproduzir as mesmas características termodinâmicas de potencial, de pH e de composição química da fase líquida presente nos poros do concreto na célula eletroquímica. Com frequência são utilizadas soluções saturadas de hidróxido de cálcio (NaOH 0,01N) e hidróxido de sódio (KOH 0,05N).

Este tipo de estudo pode levar a medidas errôneas, tendo em vista que a resistividade elétrica, a geometria do poro e a camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitada sobre a superfície da barra não são levadas em conta (12).

2.4 Tratamentos superficiais contra a corrosão

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos da corrosão em armaduras de concreto armado. Dentre os processos e métodos mais utilizados destacam-se: o aumento da resistência à corrosão dos materiais por implantação de sistemas de proteção catódicas e anódicas, o uso de revestimentos ou tratamentos superficiais, de agentes inibidores e antioxidantes (14). O uso de inibidores de corrosão apresenta grande interesse

pois funcionam como películas protetoras, sobre áreas anódicas e catódicas, que interferem na ação eletroquímica (5).

Dentre os inibidores de corrosão estão inseridas moléculas orgânicas com grupos fortemente polares que promovem a formação de um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, os tensoativos. Ainda pouco estudados para a aplicações em aço estrutural.

2.4.1 Tensoativos

Tensoativos são substâncias orgânicas - naturais ou sintéticas - que possuem em sua estrutura uma parte apolar, lipofílica ou hidrofóbica e uma parte polar, hidrofílica, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema(15). Uma vez adsorvidas, as moléculas formam um filme molecular ordenado nas interfaces e conferem novas propriedades à interface. A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílico e lipofílico do tensoativo.

Certos grupos de tensoativos, os tensoativos iônicos, apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica. Ao se dissociarem em água formam íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos).

Entre as propriedades essenciais dos compostos tensoativos destacam-se a adsorção às interfaces, que provoca uma diminuição da tensão interfacial e é responsável pelos fenômenos de molhagem, dispersão, detergência e emulsificação, e a autoagregação em micelas que governa as propriedades de solubilização.

Após uma certa concentração de tensoativo na solução, as interfaces são saturadas e então as moléculas passam a se agregar sob a forma de micelas, nas quais a porção lipofílica das moléculas ou íons fica orientada para o interior da micela e apenas os grupos polares ficam na parte externa. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração crítica micelar, cmc, que é uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo. A principal razão que leva os monômeros de tensoativo a se associarem sob a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do tensoativo e a água.

A diminuição da tensão interfacial é função da concentração de tensoativo na interface e assim da área ocupada pelo tensoativo. Além disso, dado que a energia necessária para o aumento da área da interface é menor, uma vez que a tensão interfacial é pequena, a dispersão do líquido é favorecida. Quando a interface é saturada, a tensão interfacial é mínima e constante, podendo-se assim determinar a cmc para um dado tensoativo a partir da medida da tensão superficial em função da concentração de tensoativo, como mostrado na figura 5.

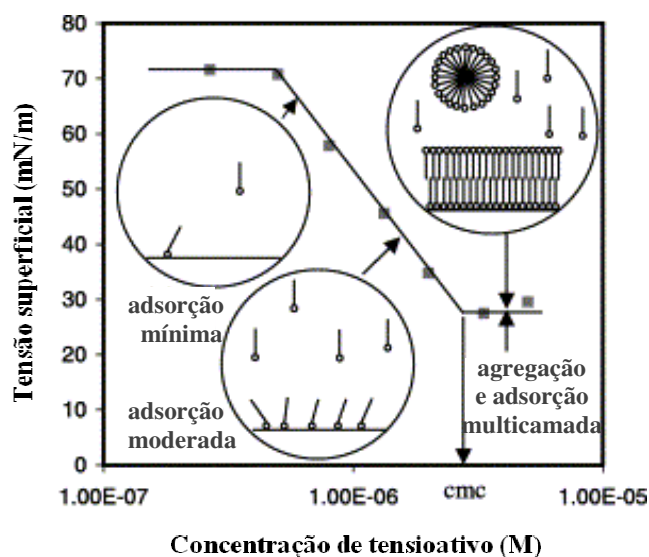


Figura 5. Tensão superficial X concentração molar de tensoativo em solução de HCl (0,3M), NaCl (0,3M), Na₂SO₄ (0,1M) a 32,5°C (15)

Os tensoativos podem ser obtidos a partir do petróleo mas igualmente a partir de compostos vegetais e micro-organismos secretores. Em média, 70% do total dos tensoativos ainda provêm do setor petrolífero (15). Sabe-se que sua obtenção e seu descarte podem ser perigosos para o ambiente e para a saúde.

Quando o tensoativo é produzido por um microrganismo é chamado biotensoativo.

No presente trabalho, biotensoativos obtidos a partir de bactérias não patogênicas da família *Pseudomonas fluorescens* 495 são explorados quanto à sua eficiência como inibidores de corrosão. Tais micro-organismos estão presentes na alface e em outras verduras e são capazes de secretar agentes tensoativos uma vez sujeitos a ambientes de grande densidade populacional. Sua formulação ainda é desconhecida.

Utiliza-se também o tensoativo Arkopal 60, tensoativo não iônico comercial de origem petrolífera, utilizado em detergentes como agente emulsificante.

2.4.2 Mecanismo de ação de tensoativos como tratamentos contra corrosão

Na adsorção de tensoativos em interfaces sólidas, uma interação química entre o adsorvido, moléculas de tensoativos, e o adsorvente, aço carbono por exemplo, é envolvida.

As principais interações de adsorção sobre superfícies sólidas incluem processos de troca iônica, onde os contra-íons da solução são substituídos por íons do tensoativo de carga

similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e do adsorvido e interações de emparelhamento de íons, onde os íons do tensoativo são adsorvidos por sítios ativos opostamente carregados, não ocupados por contra-íons. Outros mecanismos podem estar presentes, principalmente aqueles em que as forças de atração envolvidas são as de London.

Neste contexto, os tensoativos se autoorganizam para minimizar interações intermoleculares entre si e com o meio, ao se adsorverem nas interfaces de superfícies sólidas ou nas interfaces de sistemas dispersos (16).

Dentre os fatores que afetam a extensão de adsorção em interfaces sólidas destacam-se: estrutura do tensoativo, adição de eletrólito, efeito do pH, efeito da temperatura e natureza do adsorvente.

Pesquisas recentes apresentadas na sequência levantam perspectivas promissoras em relação ao uso de tensoativos como inibidores de corrosão.

El-AchouriI et al. (17) estudaram o efeito de tensoativos a base de brometo-2-alkil-dimetil amônio (C_nH_{2n+1}) como inibidores de corrosão do aço em meio ácido através de métodos eletroquímicos e gravimétricos. Foram observadas elevadas eficiências da inibição em torno das concentrações micelares críticas dos tensoativos, onde a eficiência de inibição aumenta com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia.

Hamid et al. (18) utilizaram como inibidor de corrosão um tensoativo catiônico (Cloreto de N, N, N-dimetil-4-metilbenzil-dodecil amônio) no aço em soluções ácidas. Os dados obtidos indicaram que a área por molécula aumenta com o aumento da temperatura e que os processos de adsorção e micelização são espontâneos. A eficiência de inibição da corrosão aumentou com o aumento da concentração do tensoativo, este agiu na reação catódica sem modificar o mecanismo da reação de evolução do hidrogênio. Medidas de EDS mostraram uma densa cobertura do tensoativo na superfície do aço.

Estudos de Branzoil et al. (19) mostram o comportamento de polarização de ferro *Armco* em soluções aquosas de HCl com e sem os inibidores. A inibição da corrosão do metal em solução ácida foi avaliada utilizando-se os tensoativos: iodeto de tetradecil-trimetil amônio, brometo de tetradecil-trimetil amônio, brometo de hexadecil-trimetil amônio e brometo de dodecil-trimetil amônio. Abaixo da cmc, a inibição destes tensoativos foi insignificante. A eficiência desta proteção melhorou com o aumento da concentração do inibidor e do comprimento da cadeia alquila. O processo de inibição foi atribuído à formação de uma película adsorvida na superfície do metal, provocando proteção do metal contra agentes corrosivos.

O efeito inibidor do tensoativo brometo de dodecilamônio (DDAB) em solução ácida investigado por Dantas et al. (20) concluiu que o DDAB como parte de um sistema microemulsionado (DDAB (tensoativo), n-butanol (co-tensoativo), n-hexano (fase orgânica) e solução ácida) foi mais eficaz na inibição de corrosão em aço, do que o tensoativo livre.

2.4.3 Silanos como tratamento superficial no combate à corrosão

Processos alternativos de inibição à corrosão à base de silanos tem sido considerados promissores na proteção à corrosão de diferentes substratos metálicos. Silanos são compostos híbridos que podem ser usados como agentes de acoplamento através de uma interface orgânico-inorgânica.

Os silanos organofuncionais possuem em uma terminação de cadeia um grupo hidrolisável Si-OR e em outra terminação um grupo orgânico funcional. O grupo alcóxido Si-OR produz silanol (Si-OH) na hidrólise, que tipicamente se liga à superfície do metal por condensação, através do grupo hidroxila presente na mesma, formando a ligação Si-O-Metal, que dependendo da natureza do metal, pode ser muito estável (21). O mecanismo de interação com a interface do metal é ilustrado na figura 6.

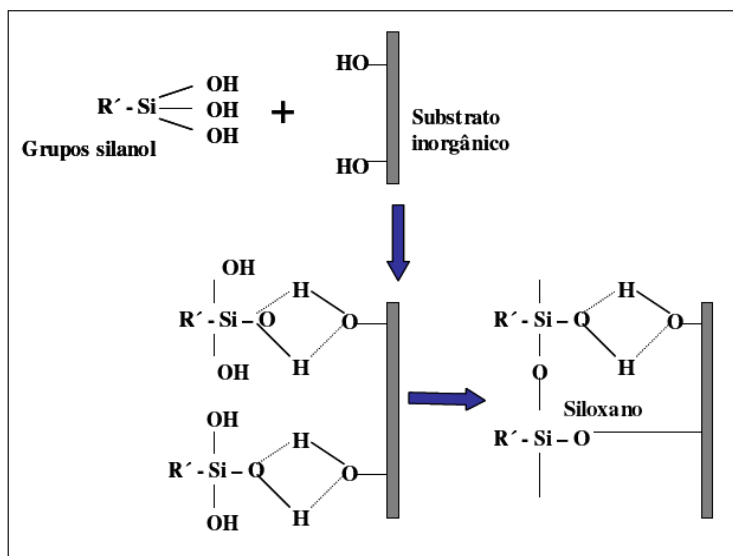


Figura 6: Mecanismo de ligação entre o silano e o substrato (21)

No caso dos bissilanos há dois átomos de Si por molécula e 6 grupos OR no total, então os bissilanos podem possuir até 6 ligações SiOH por molécula, figura 7, após a hidrólise (22). Tal característica confere vantagens na utilização de bissilanos em relação à

utilização de mono-silanos, como o maior empacotamento do filme protetor ilustrado na figura 8.

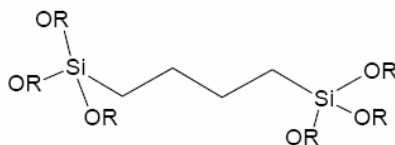


Figura 7: Estrutura de um bissilano (22)

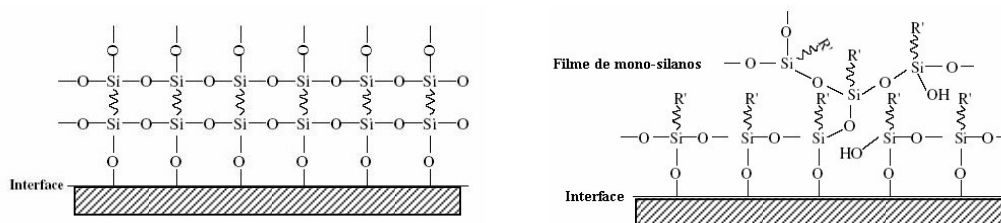


Figura 8 : Formação de filme na superfície metálica, com bissilano e mono-silano (22)

No caso do silano BTSE (Bis-1,2-trietoxisililetano – $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$), utilizado neste trabalho, ocorre a hidrólise do primeiro grupo éter muito rapidamente, mas a taxa de hidrólise dos grupos subsequentes é tão baixa que dificulta a hidrólise completa de todos os seis grupos. Apesar desta característica, o tempo de hidrólise não parece ser crítico, pois experiências mostram que se pode obter filmes em intervalos curtos, apesar destas películas apresentarem baixas espessuras e alguns grupos não-hidrolisados.

A presença de grupos éteres não hidrolisados no filme não é muito prejudicial, pois posteriormente estes grupos sofrerão hidrólise lentamente quando expostos à atmosfera.

Durante o processo de cura do filme polimérico de silano, ocorre a formação de uma reticulação (*cross-linking*), as reações dos grupos silanol (Si-OH) reticularão e formarão as ligações siloxano (Si-O-Si).

Segundo van Schftinghen et al (23), filmes com *cross-linking* denso, agem como uma barreira, retardando a corrosão do aço-carbono. Alguns autores (24) utilizaram para os silanos aplicados sobre o aço galvanizado uma cura a $80^\circ C$ por 20 minutos, outros recomendam uma secagem a $100^\circ C$ durante 5 minutos ou à temperatura ambiente (21).

Neste contexto, os silanos surgem como alternativas à passivação das armaduras, pois são moléculas que podem atuar como agentes de acoplamento, promotores de adesão e como protetores de superfícies (21).

Dentre as vantagens que estes compostos apresentam sobre outros inibidores de corrosão destaca-se o fato de não serem agressivos ao meio ambiente e o fato de proporcionarem proteção mesmo sem pintura.

A película protetora de silano pode ser obtida por imersão do metal na solução de silano, pulverizando ou ainda, pincelando a solução de silano no metal.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi conduzido, em um primeiro momento, no Laboratório de Bioadesão e Higiene dos Materiais (UBMH) do Instituto Nacional de Pesquisa Agrônoma (INRA Massy-França), onde foi realizada a síntese e caracterização do biotensoativo obtido de bactérias *Pseudomonas fluorescens 495*. Na sequência, amostras de armaduras de aço estrutural foram condicionadas em diferentes concentrações deste biotensoativo e foram avaliadas quanto a sua resistência à corrosão, através de técnicas eletroquímicas, no Laboratório de Engenharia de Processos e Materiais (LGPM) da Ecole Centrale Paris (ECP-França).

Por fim, ensaios eletroquímicos comparativos foram realizados no Laboratório de Corrosão (Lacor) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-Brasil) em armaduras condicionadas em *Arkopal 60*, tensoativo de origem petrolífera, e em silano BTSE.

3.1 Materiais

Os materiais empregados na parte experimental desta pesquisa são apresentados na sequência. Consistem em armaduras de concreto armado com e sem tratamento superficial que serão avaliados quanto a seu poder inibidor de corrosão.

3.1.1 Substrato

Na primeira parte do trabalho, realizada na França, a fim de avaliar a eficiência do biotensoativo, armaduras de aço estrutural (aço C) de diâmetro de 6mm e de composição desconhecida foram utilizadas. Na continuação do trabalho, no Brasil, para os demais tratamentos superficiais, armaduras de aço CA-50 (Gerdau) de diâmetro de 6mm foram utilizadas. O aço CA-50 é largamente utilizado na construção civil e apresenta a composição química do aço SAE 1025.

3.1.2 Tratamento superficial

Os tratamentos superficiais utilizados foram:

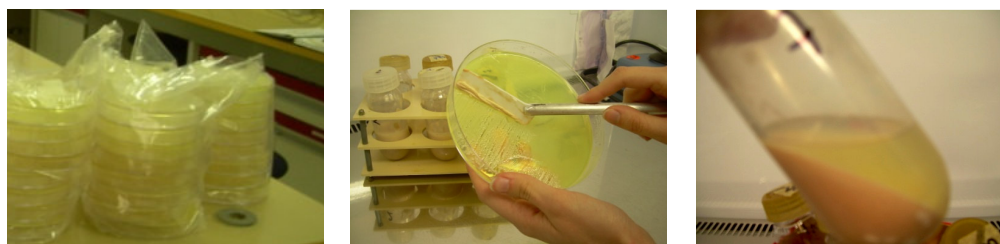
- Biotensoativo sintetizado a partir de bactérias *Pseudomonas fluorescens 495* (AICN, Montfavet, França), extraídas da folha da alface. Este biotensoativo será chamado de BIO na sequência do trabalho. Ainda é um composto bastante novo e não é comercializado;

- Arkopal 60 (CAMEO Chemicals), tensoativo não iônico comercial de origem petrolífera, utilizado em detergentes como agente emulsificante;
- Silano BTSE (bis-1,2-trietoxisilietano – $(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$) do fabricante Sigma-Aldrich Química.

3.2 Ensaios : Metodologia

3.2.1 Síntese de biotensoativo

As bactérias da família *Pseudomonas fluorescens* 495 utilizadas para a produção de biotensoativo foram obtidas de C. Nguyen-The (AICN, Montfavet, França). Inicialmente armazenadas a $-80^{\circ}C$ e protegidas por conservantes bacterianos, as bactérias foram dispostas em placas de petri com substrato de King B Agar (KBA, Merck), figura 9.a, e condicionadas para cultivo a temperatura de $22^{\circ}C$ e umidade relativa de 60%. Após 4 dias de cultivo, o substrato foi raspado como ilustrado na figura 9.b e o produto de bactérias e tensoativo foi suspenso em 150 mL de água destilada e centrifugado (Vortex Bioblock, France) durante 90 minutos. O tensoativo sobrenadante foi recuperado, figura 9.c, filtrado em um filtro $0,22\ \mu m$ (Steriflip, Millipore, France) e armazenado a $4^{\circ}C$.



a. Condicionamento

b. Raspagem de bactérias

c. Pós-centrifugado

Figura 9. Etapas da síntese de biotensoativo obtido

3.2.2 Determinação da atividade superficial do biotensoativo

A atividade superficial do biotensoativo foi determinada através da medida direta da tensão superficial. A concentração micelar crítica (cmc), descrita por Carrillo e outros (25) como a concentração do tensoativo necessária para iniciar a formação de micelas, foi determinada por medidas da tensão de superfície do biotensoativo utilizando-se o método da placa de Wilhelmy e um tensiômetro de Krüss (K12.3, Hamburgo, FRG).

3.2.3 Determinação do caráter iônico do biotensoativo

A carga iônica do biotensoativo foi determinada pela técnica da dupla difusão sobre agar (26). Duas regiões distintas do agar foram preenchidas com o biotensoativo. Duas regiões simétricas a estas foram preenchidas com soluções de carga iônica conhecida: solução aniônica de SDS 200mM (dodecyl sulfato de sódio, Prolabo França) e de Teepol® 610S, 200mm (Sigma-Aldrich, França) e solução catiônica de cloreto de bário 50mM (Sigma-Aldrich, França) e brometo de hexatrimetilamônia, de 200mM (Sigma-Aldrich, França). A localização de precipitados de acordo com a disposição das soluções no agar determina o caráter iônico do biotensoativo.

3.2.4 Preparação das amostras de armadura

As armaduras de aço foram cortadas em amostras de comprimento de 60 mm e decapadas com ácido clorídrico 30% aditivado com butinodiol, pois já apresentavam indícios de corrosão. A fim de permitir a realização de ensaios eletroquímicos, um fio de cobre foi acoplado, por meio de parafuso a uma extremidade das amostras. Tentativas de solda com Pb-Sn foram realizadas sem sucesso, a solda de aços CA-50 só é efetiva com preaquecimento e recozimento.

Por fim, as extremidades das barras foram isoladas com tinta especial.

3.2.5 Tratamento superficial

O condicionamento das armaduras foi realizado de diferentes maneiras. No caso dos tensoativos, houve a imersão das amostras de armadura, durante o período 24 horas, à temperatura ambiente. Os sistemas condicionados foram:

- aço C + BIO 100% (amostra BIO 100);
- aço C + BIO 10% em massa/água destilada (amostra BIO 10);
- aço CA-50 *Arkopal-60* 10% em massa/água destilada (amostra ARKOPAL).

Durante o condicionamento, as armaduras foram dispostas de modo a evitar o contato destas com outras superfícies que prejudicariam a deposição.

No caso do silano, houve a imersão das armaduras em solução de BTSE durante 10 segundos (amostra BTSE). As amostras foram secas à temperatura ambiente durante o período de 24 horas.

Estas amostras foram comparadas com armaduras sem tratamento superficial, denominadas PADRÃO-C e PADRÃO-CA ao longo do trabalho.

3.2.6 Ensaios eletroquímicos

Soluções eletrolíticas

As soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios eletroquímicos simulam o meio em que a armadura de aço se encontra no interior do concreto (11), consistem em :

Solução 1 : Na_2CO_3 (0,025 M); K_2CO_3 (0,125 M); NaHCO_3 (0,005 M); KHCO_3 (0,25 M); H_2O

Solução 2a : Na_2CO_3 (0,025 M); K_2CO_3 (0,125 M); NaHCO_3 (0,005 M); KHCO_3 (0,25 M); $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (0,15M)

Solução 2b : Na_2CO_3 (0,025 M); K_2CO_3 (0,125 M); NaHCO_3 (0,005 M); KHCO_3 (0,25 M); $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (0,2M)

As amostras condicionadas em biotensoativo foram ensaiadas nas soluções 1 e 2a e as amostras BTSE e ARKOPAL foram ensaiadas nas soluções 1 e 2b. Foram realizados ensaios eletroquímicos em amostras sem condicionamento nas soluções 1, 2a e 2b

Monitoramento do potencial de corrosão

Este ensaio tem por finalidade fornecer informações prévias do comportamento de estabilização química das amostras frente ao eletrólito. O processo consiste basicamente em monitorar a evolução (ou regressão) espontânea do potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras em relação a um eletrodo de referência (ER) em função do tempo. Fornece informações quanto à tendência de corrosão ou passivação do material no meio, mas não pode ser tomado como parâmetro de taxa de corrosão sem se conhecer as características eletroquímicas do material.

As amostras de armadura condicionadas em tensoativo BIO foram submetidas a medidas de potencial de corrosão nos próprios meios de condicionamento, nas soluções 1 e 2a. Para as demais amostras, o potencial de corrosão foi medido nas soluções 1 e 2b. O potencial de corrosão das amostras foi monitorado em relação a um eletrodo de referência de

calomelano saturado durante 120 minutos, com taxa de aquisição de 1 mV/s. Nos ensaios das amostras BIO, utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato EG&G – Princeton Applied Research (PARC) modelo 273A. Nos ensaios das amostras Arkopal-60 e silano BTSE o equipamento utilizado foi um Potenciostato/Galvanostato EG&G Autolab PGSTAT302. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Curvas de polarização potenciodinâmicas

Após o término da aquisição dos dados do potencial de corrosão, iniciou-se o ensaio eletroquímico potenciodinâmico. Por este ensaio é possível obter informações da natureza cinética e termodinâmica para um processo redox de um sistema metal/solução. Consiste em avaliar as propriedades eletroquímicas da amostra frente à solução de trabalho pela observação do comportamento da densidade de corrente com a polarização do eletrodo de trabalho.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada através das técnicas eletroquímicas de extrapolação das curvas de Tafel. Os ensaios de polarização realizados em célula de três eletrodos, ER de calomelano e CT de platina. Os eletrólitos solução 1, 2a e 2b foram utilizados neste ensaio. Para cada amostra, realizou-se o ensaio em triplicata.

A partir de uma análise qualitativa e comparativa entre duas ou mais curvas (potencial vs densidade de corrente) de materiais em condições diferentes, permite averiguar aquele que exibe uma menor taxa de corrosão, além de um potencial mais nobre. Pode-se ainda obter informações sobre o eventual comportamento passivo do metal.

A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s, de valores de ponteciais de -200mV a +900mV em relação ao potencial de corrosão registrado. A área das amostras da armadura exposta foi em média de 9 cm².

Cronopotenciometria

Este ensaio consiste no monitoramento do comportamento do potencial, em função do tempo, das amostras sujeitas a corrente constante aplicada. O tratamento superficial com biotensoativo foi avaliado em soluções 1 e 2a.

A corrente aplicada foi de 100 μ A/cm², durante 10 minutos, com uma taxa de aquisição de 0,05 mV/s. Utilizou-se o equipamento Potenciostato/Galvanostato EG&G – Princeton Applied Research (PARC) modelo 273A e um sistema de 3 eletrodos com eletrodo

de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina. Para se garantir a reprodutibilidade dos resultados, os ensaios foram realizados em triplicata.

Voltametria cíclica

A fim de avaliar qualitativamente o comportamento do tratamento superficial, detectar a existência de reações acopladas aos processos eletroquímicos e a presença de intermediários, realizou-se o ensaio de voltametria cíclica nas amostras BIO 10 e PADRÃO-C, em triplicata. Para isso, utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato EG&G – Princeton Applied Research (PARC) modelo 273A e um sistema de 3 eletrodos com eletrodo de referência de calomelano saturado e contra-eletrodo de platina, solução 1 como eletrólito e velocidade de varredura de 1mV/s entre -1000mV e 0V.

3.2.7 Análise dos produtos de corrosão

Análise visual

Após a realização das curvas de polarização, o aspecto das amostras PADRÃO-CA, ARKOPAL e BTSE foi analisado a olho nu e por meio de uma lupa eletrônica Metrimpex. Analisou-se a intensidade da deterioração, a forma do ataque, a textura e a cor predominante dos produtos de corrosão. As imagens foram registradas com uma câmera digital Sony Cyber-shot DSC-H20.

Espectroscopia Raman

A composição química e a estrutura do produto de corrosão das amostras BTSE e ARKOPAL foram identificadas através da técnica de espectroscopia Raman. A varredura da amostra do produto de corrosão finamente moído foi realizada durante o período de 20 segundos. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro LABRAM Jobin Yvon, laser HeNe 632 nm 20mW, filtro D06 acoplado a um microscópio Olympus BX40.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da atividade superficial do biotensoativo

Através do método da placa de Wilhelmy, verifica-se que a diminuição da tensão interfacial é função da concentração de tensoativo na interface e assim da área ocupada do tensoativo. Como mostrado na figura 10, à medida que a eficiência de adsorção das moléculas de tensoativo na superfície metálica aumenta ocorre a diminuição da tensão superficial até que a interface é saturada. A partir de concentrações de BIO de 10% em massa na solução, concentração micelar crítica (cmc), observa-se que a tensão superficial assume um valor mínimo e constante de 28mN/m, devido à máxima eficiência de recobrimento do tensoativo sobre a interface metálica. Neste ponto a interface do metal é saturada e as moléculas passam a se agregar sob a forma de micelas, a fim de diminuir a área de contato entre as cadeias lipofílicas do tensoativo e a água.

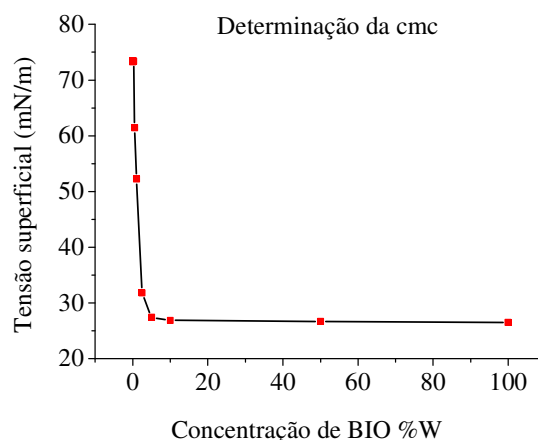


Figura 10. Determinação da cmc do tensoativo BIO

O tratamento superficial das armaduras com a utilização de soluções de tensoativo com concentrações de 10% BIO em massa nos garante, assim, a obtenção de filmes mais densos, homogêneos e resistentes. Para concentrações maiores, ocorre a adsorção de micelas com a consenquente diminuição da intensidade das interações químicas entre o tensoativo e o metal. Além disso, por constituírem agregados maiores, as micelas podem ser mais facilmente removidas da superfície condicionada deixando maiores extensões da interface desprotegida.

4.2 Determinação do caráter iônico do biotensoativo

Na determinação do caráter iônico do biotensoativo pela técnica da dupla difusão sobre agar, verificou-se que houve a reação de precipitação do tensoativo BIO com a solução catiônica de cloreto de bário e brometo de hexatrimetilamônia. A reação do tensoativo com a solução catiônica, em detrimento da solução iônica, demonstra que este é dotado de carga elétrica negativa na parte hidrofílica, sendo caracterizado como um tensoativo aniônico.

O caráter elétrico negativo do biotensativo pode intensificar a interação química com íons Fe^{2+} , dotados de carga positiva, e facilitar formação de complexos ou filmes na superfície do metal.

4.3 Ensaio eletroquímico

4.3.1 Potencial de corrosão

Os potenciais de corrosão registrados para as amostras PADRÃO-C, BIO 10 E BIO 100 em água destilada, biotensoativo 10% em massa e biotensoativo 100% respectivamente, podem ser visualizados na figura 11. O eletrólito utilizado corresponde à solução de condicionamento de cada amostra.

Na sequência, será apresentada a curva da evolução do potencial de corrosão de apenas uma amostra para cada condicionamento realizado por serem reprodutíveis.

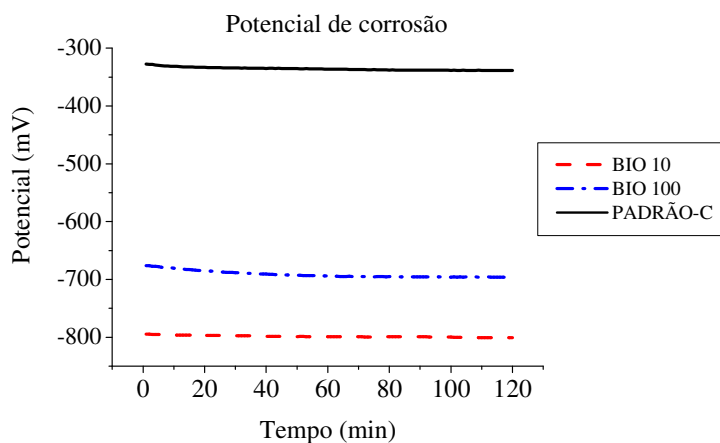


Figura 11. Potencial de corrosão das amostras no meio de condicionamento

Os valores de potenciais observados para as amostras BIO 10 e BIO 100 indicam uma maior facilidade da transferência de carga elétrica entre o aço e a solução. O tensoativo utilizado tem uma ação ativadora da superfície, que promove a oxidação. Tal efeito do tensoativo é observado de maneira mais intensa na amostra BIO 10 devido ao fato de o tensoativo se apresentar sob a forma de moléculas livres, ocorrendo uma solvatação mais eficaz da superfície do metal.

Como pode ser visualizado na figura 12, ao serem expostas à um meio carbonatado, as amostras PADRÃO-C, BIO 10 E BIO 100, solução 1 (pH=10) como eletrólito, desenvolvem potenciais notadamente mais elevados se comparados aos potenciais observados em suas soluções de condicionamento. A amostra BTSE, apresenta-se mais nobre que as demais soluções e a amostra ARKOPAL tem melhor desempenho que as amostra BIO 100 e PADRÃO-C. As amostras PADRÃO-C e PADRÃO-CA apresentaram comportamento e valores do potencial de corrosão muito próximos. Por isto, somente a amostra PADRÃO-C é apresentada.

A solução alcalina por si, induz a passivação da armadura e a formação de filmes de óxido Fe_2O_3 e o Fe_3O_4 insolúveis. Observa-se, no entanto, que as amostra BIO 10, BTSE e ARKOPAL se tornam mais nobres que o PADRÃO-C, indicando maior proteção do filme superficial formado sobre a armadura. Por outro lado, a amostra BIO 100 se torna mais ativa.

Os valores de potenciais se apresentam praticamente constantes ao longo de 2 horas, o que nos sugere que o filme formado é estável.

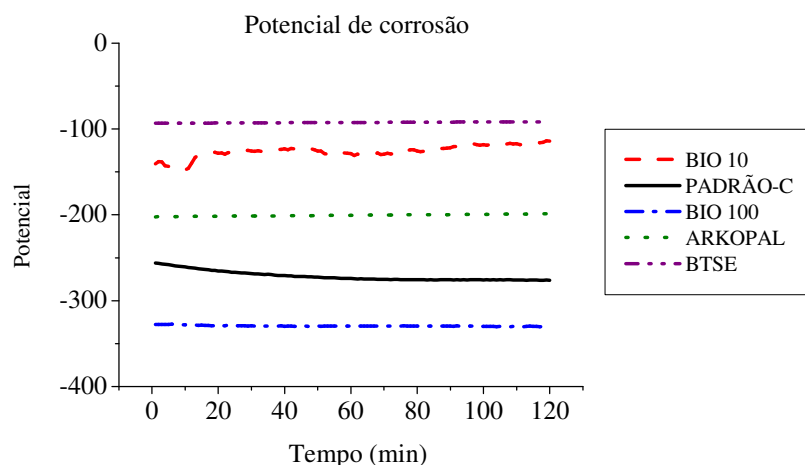


Figura 12. Potencial de corrosão das amostras em solução carbonatada (solução 1)

Por outro lado, em solução de carbonatos e cloreto de sódio (BIO 10, BIO 100, PADRÃO-C em solução 2a, BTSE e ARKOPAL em solução 2b), figura 13, verificamos oscilações de potenciais para PADRÃO-C, BIO 10 e BIO 100. O Cl^- aumenta a condutividade da solução e, por ser muito pequeno tem facilidade em penetrar o filme adsorvido, age de forma localizada na superfície da armadura e tenta romper o filme protetor.

O filme adsorvido nas amostras BIO 10, BTSE e ARKOPAL se mostrou resistente ao ataque dos cloretos, não são observadas, na figura 13, quedas acentuadas nos valores de potencial e a cada tentativa de ruptura, o potencial se recupera (visível no BIO 10). Por outro lado, para a amostra BIO 100, desde o início do ensaio, verifica-se uma ruptura gradativa do filme que se reflete em uma queda de 100 mV no potencial, apresentando um comportamento similar ao padrão. Assim mesmo, verifica-se que ambas amostras tratadas com biotensoativo e aquela tratada com silano são mais nobres se comparadas com o PADRÃO-C.

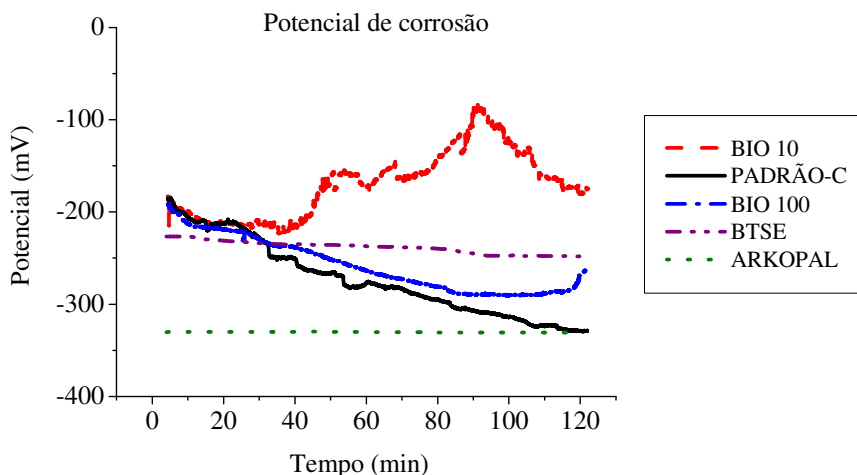


Figura 13. Potencial de corrosão das amostras em solução de carbonatos e cloreto de sódio (BIO 10, BIO 100, PADRÃO-C em solução 2a, BTSE e ARKOPAL em solução 2b)

As amostras PADRÃO-C, em solução 2a, e PADRÃO-CA, em solução 2b, apresentaram comportamento e valores do potencial de corrosão muito próximos. Por isto, somente a amostra PADRÃO-C é apresentada.

Curvas de polarização

A curva de polarização anódica para as amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-C, mostradas na figura 16, não representam curvas características de passivação da superfície do metal, onde ocorre a diminuição da densidade da corrente de corrosão a partir de certos valores de potenciais. No entanto, verifica-se que a densidade de corrente se mantém constante em valores próximos a zero, $0,01 \text{ mA/cm}^2$, até valores de potenciais superiores a 700 mV. A intensidade de corrente registrada é comparável àquela que se desenvolve em superfícies passivadas, sugerindo que a amostra se recobre com um filme de óxido de alta resistividade elétrica que dificulta a passagem de corrente. Este efeito é acentuado para BIO 10 pois é necessário o desenvolvimento de potenciais maiores para que a mesma densidade de corrente seja observada quando comparada ao PADRÃO-C.

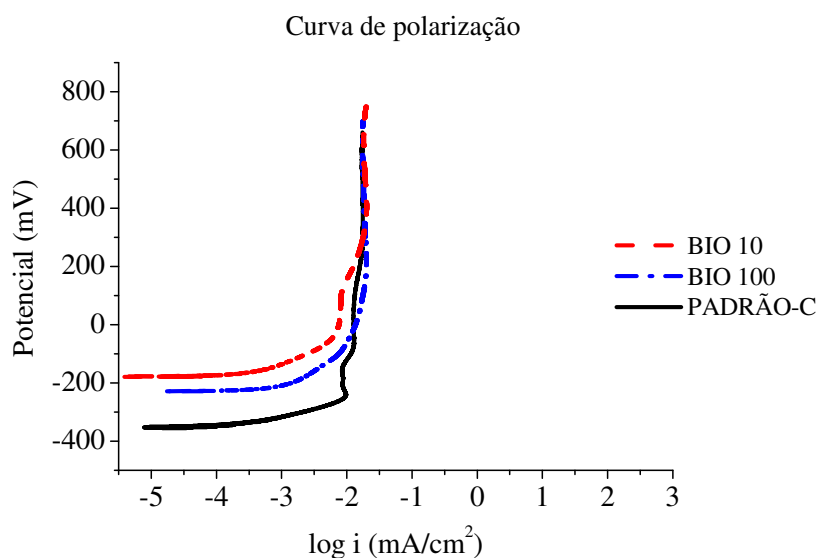


Figura 16. Curva de polarização das amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-C em solução 1

O filme de óxido formado nas amostras mostra-se estável e resistivo visto que a reação de oxidação da água, esperada em valores próximos a $558 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ não foi observada até valores de potenciais de 700 mV.

As amostras ARKOPAL e BTSE apresentam um comportamento semelhante às amostras tratadas com biotensoativo, como pode ser visualizado nas curvas de polarização anódica e catódica da figura 17. A partir da intersecção da curva anódica e catódica, para cada amostra, nota-se que a corrente de corrosão é menor para a amostra BTSE se comparada às

amostras ARKOPAL e PADRÃO-CA. Entretanto, tanto a amostra ARKOPAL como a amostra BTSE, apresentam potenciais mais nobres e correntes mais baixas, quando comparados ao PADRÃO-CA.

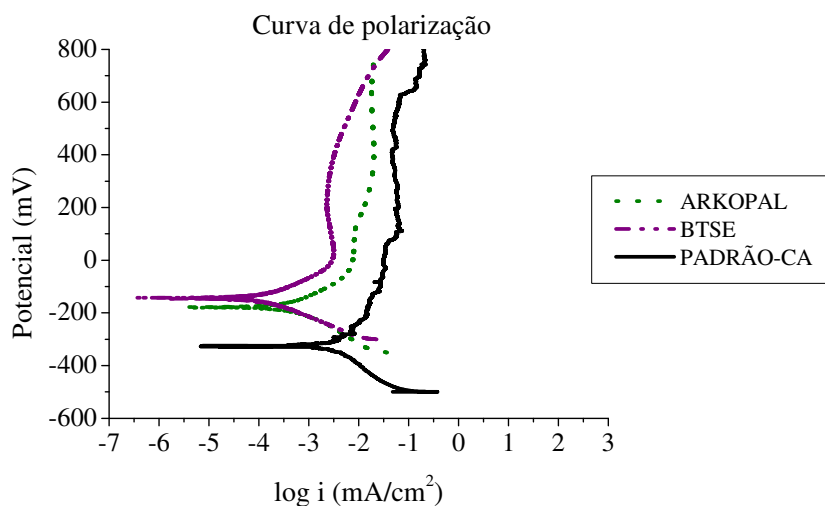


Figura 17. Curva de polarização das amostras ARKOPAL, BTSE e PADRÃO em solução 1

Quando as amostras são analisadas de carbonatos e cloreto de sódio (soluções 2a e 2b), figuras 18 e 19, verifica-se que a película formada não permanece estável e sofre dissolução eletroquímica. No caso das amostras BIO 100, BIO 10, esse fenômeno é observado desde os potenciais de corrosão das amostras e mais acentuadamente entre a faixa de potenciais -100 a 200 mV. No caso das amostras PADRÃO-CA, ARKOPAL e BTSE, o aumento da densidade de corrente é intensificado em valores de 200mV e com isso a dissolução da proteção.

Ocorre uma queda dos valores dos potenciais observados para as amostras em solução 2a e 2b (figuras 18 e 19) em relação à solução 1 (figuras 16 e 17).

Como esperado a partir dos resultados dos ensaios anteriores, a amostra BIO 10, em solução 2a, desenvolve densidades de corrente menores do que as amostras BIO 100 e PADRÃO-C.

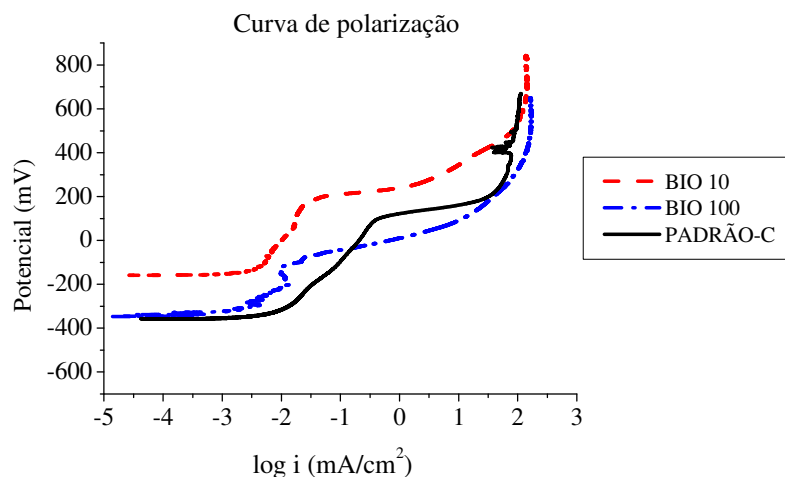


Figura 18. Curva de polarização das amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-C em solução 2a

Nas figuras 18 e 19, verifica-se que a partir de valores de potenciais de 200 mV, a densidade de corrente assume valores constantes. Tal comportamento pode ser o reflexo de uma polarização ôhmica ou por concentração, o produto de corrosão formado dificulta a passagem de corrente e a difusão das espécies é alterada devido a mudanças na composição do eletrólito.

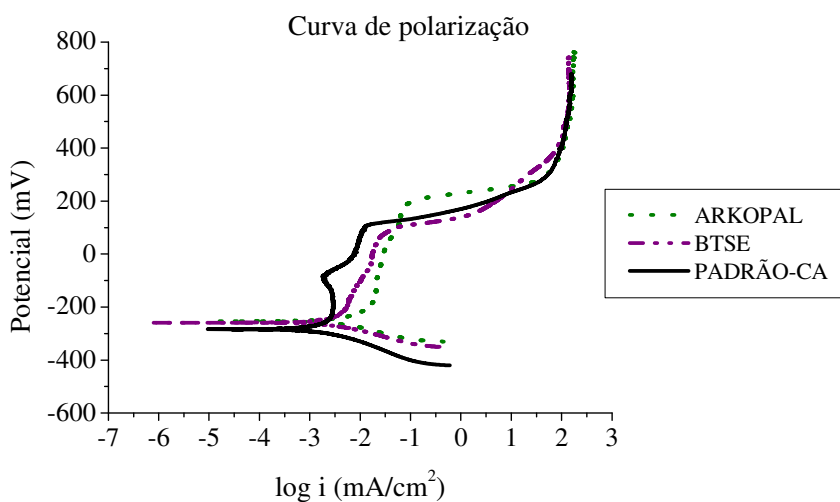


Figura 19. Curva de polarização das amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-CA em solução 2b

Sabe-se que a presença de íons cloreto acelera a perda de alcalinidade da solução levando à dissolução do filme protetor e, em certos casos, à corrosão generalizada da

estrutura. Este fenômeno poderá ser confirmado mais tarde a partir da inspeção visual das amostras.

4.3.2 Cronopotenciometria

Ao induzirmos a corrosão com a aplicação de uma corrente de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, verificamos para a amostra BIO 10 em solução 1, figura 14, que ocorre um retardo da passivação da armadura. O tensoativo age como uma barreira que dificulta a penetração do oxigênio. Porém, uma vez formada a película passivadora, esta se mantém ao longo do ensaio. Para a amostra BIO, há menor resistência à passivação, mas a queda observada nos sugere a fragilização do filme, o que não ocorre para o PADRÃO-C. Os valores de potenciais observados para as três amostras são comparáveis.

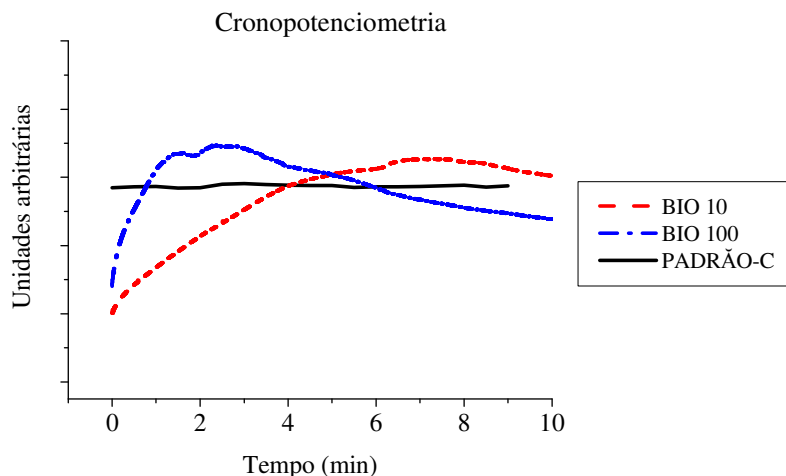


Figura 14. Cronopotenciometria para amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-C em solução 1 ($i=100\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Ao compararmos o potencial de corrosão das amostras em solução 2a, figura 13, com a cronopotenciometria, verificamos o mesmo comportamento relativo do potencial das amostras. Verifica-se, no entanto, que os potenciais desenvolvidos são muito mais baixos. Confirma-se o retardo da passivação para amostras condicionadas em biotensoativo, que se dá através dos poros do tensoativo depositado.

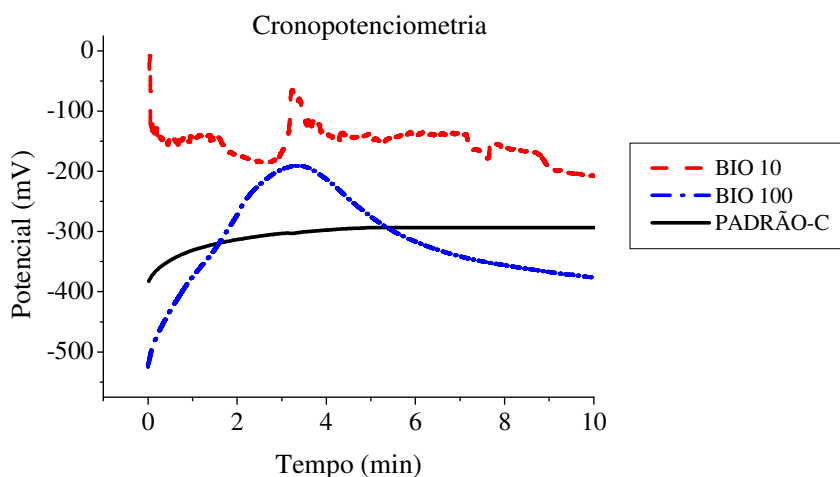


Figura 15. Cronopotenciometria para amostras BIO 10, BIO 100 e PADRÃO-C em solução 2a ($i=100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Obseva-se que, mesmo em solução contendo cloreto de sódio, os potenciais das amostras BIO 10 e PADRÃO-C se mantêm. Para a amostra BIO 100, uma vez quebrada a película adsorvida de biotensoativo, os íons Cl^- podem induzir a formação de compostos de corrosão solúveis, FeCl_2 e FeCl_3 que mais tarde precipitam na forma de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). A liberação do íon cloreto acelera a perda de alcalinidade da solução levando à dissolução do filme protetor.

Voltametria cíclica

Através do ensaio de voltametria cíclica realizado na amostra BIO 10, por apresentar boa estabilidade do condicionamento verificada nos ensaios anteriores, e na amostra PADRÃO-C, pode-se constatar que as amostras revelam o mesmo comportamento voltamétrico (figura 20). Na curva anódica, picos de potenciais são registrados em valores de -700 e -300 mV, que correspondem à oxidação do Fe^0 a Fe^{2+} (27) e do Fe^{2+} a Fe^{3+} respectivamente. Na varredura catódica, observa-se uma onda a partir de -400 mV, que, conforme Zhu et al. (28), pode ser atribuída à redução do hidróxido férrico a ferroso. Segundo outros pesquisadores (3), o onda apresentada na faixa de potenciais de -400 a -900 indica a reação de redução do oxigênio ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$).

Verifica-se uma situação próxima da reversível. O grau de reversibilidade evidenciado por cada uma das curvas apresentadas é avaliado pela diferença entre os picos catódico e

anódico. Quanto menor esta diferença, mais reversível é o processo.

Assim, verifica-se que a presença do biotensoativo não aumenta a eficácia da passivação do metal, mas por outro lado não desestabiliza esta proteção.

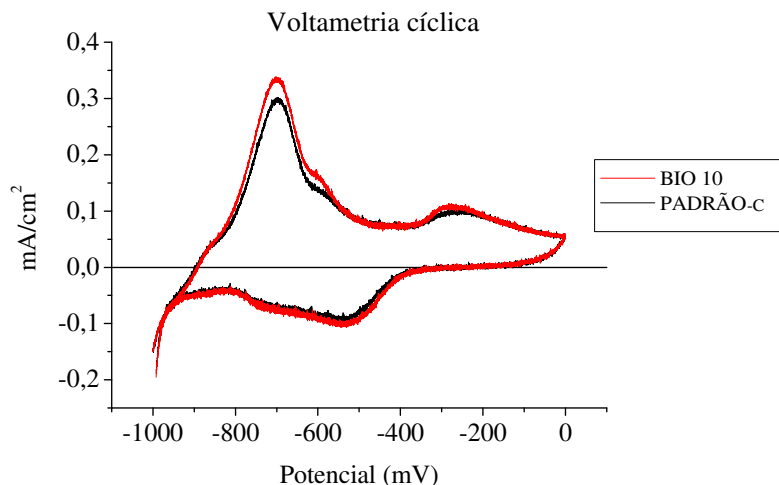


Figura 20. Voltamograma das amostras BIO 10 e PADRÃO-C em solução 1

4.4 Análise dos produtos de corrosão

Análise visual

Após a realização dos ensaios de curva de polarização, as amostras foram inspecionadas com uma lupa eletrônica, as imagens registradas podem ser visualizadas na figura 21.

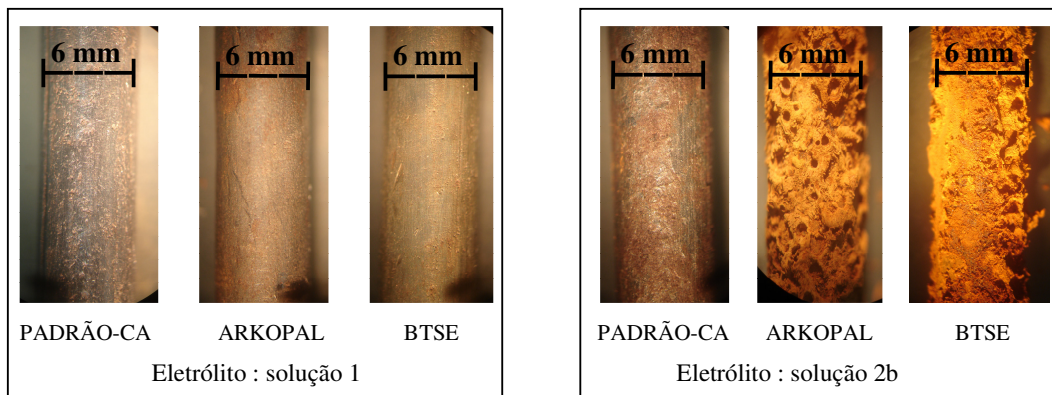


Figura 21. Aspecto das armaduras após a obtenção da curva de polarização

Verifica-se que houve a alteração da superfície das amostras BTSE e ARKOPAL em relação ao PADRÃO-CA.

A diferença da coloração apresentada das amostras ARKOPAL e BTSE, em solução 1, confirma a formação de uma película sobre a superfície das amostras. Esta, se apresenta não uniformemente distribuída, com regiões localmente mais corroídas como mostrado com maior aumento na figura 22.

Verifica-se que a incidência de pites de corrosão é menor para as amostras ARKOPAL e BTSE em solução 1.

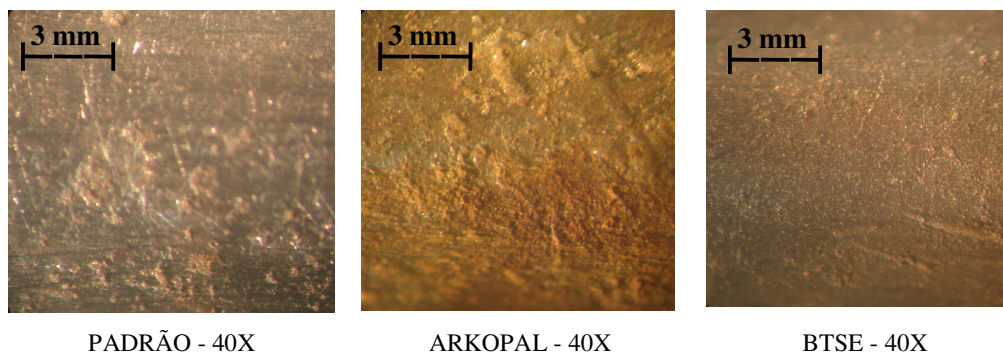


Figura 22. Armaduras após a obtenção da curva de polarização em solução 1

Quando o eletrólito utilizado foi a solução 2b, contendo cloreto de sódio, a deterioração das amostras e o recobrimento da superfície com produto de corrosão foi mais intensa. Além disso, para as amostras BTSE e ARKOPAL em solução 2b, observa-se a ocorrência de corrosão generalizada, com a formação de um produto poroso, frágil e não aderente, ao passo que para a amostra PADRÃO o filme é mais aderente com regiões preferencialmente corroídas.

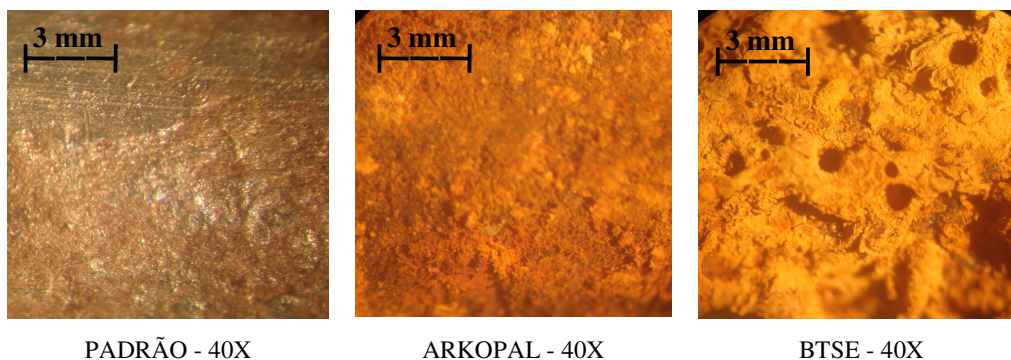


Figura 23. Armaduras após a obtenção da curva de polarização em solução 2b

A coloração dos óxidos formados, em solução 2b, foi predominantemente marrom avermelhada. Em algumas regiões da superfície das amostras ARKOPAL e BTSE, verificou-se a presença de algumas regiões mais escuras devido a diferenças de aeração da superfície.

De modo geral, nos metais que sofrem passivação, os baixos níveis de oxigênio podem torná-los susceptíveis à corrosão localizada, devido à dificuldade de formação do filme passivo, enquanto que altos teores de oxigênio podem favorecer a formação do filme. Além disso, deve ser considerado que durante o processo de laminação e encruamento das armaduras, podem ser criadas imperfeições e tensões localizadas em regiões nas quais o processo de corrosão ocorre preferencialmente.

Espectroscopia Raman

Os resultados dos espectros Raman do produto de corrosão das amostras BTSE e ARKOPAL submetidas à curva de polarização em solução 2b podem ser visualizados na figura 24. O espectro obtido apresenta picos característicos nas faixas de 222, 286, 402, 603 e 1305 cm^{-1} . Tais faixas de frequências, segundo a literatura, correspondem aos diferentes modos de vibração da molécula da hematita (Fe_2O_3).

A formação da hematita como produto de corrosão das amostras analisadas, que ocorre em meios aerados a partir do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, nos indica que não ocorre a precipitação dos reagentes do condicionamento com os íons de ferro liberados durante a oxidação. Por outro lado, não se pode inferir que o condicionamento não altere o mecanismo de precipitação da hematita.

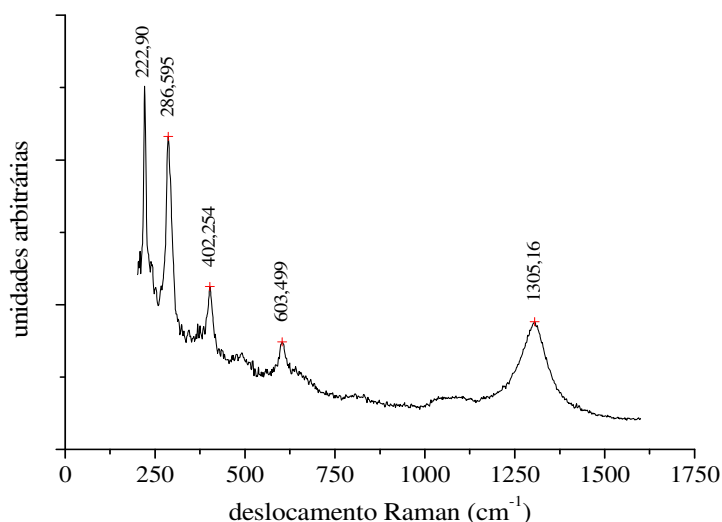


Figura 24. Espectro Raman característico da hematita, produto de corrosão das amostras BTSE e ARKOPAL em solução 2b

5. CONCLUSÃO

Esta pesquisa realizou uma avaliação de tratamentos superficiais contra a corrosão em armaduras de concreto armado a base de tensoativos (BIO e ARKOPAL) e de silano BTSE. Partindo-se dos resultados obtidos, pode-se concluir que :

- O tensoativo BIO forma uma camada adsorvida na superfície da armadura que dificulta o contato do eletrólito com a armadura, assim como a penetração de O_2 e de CO_2 . A camada adsorvida foi mais homogênea para amostras BIO 10 (10% em massa de biotensoativo) ;
- O tensoativo BIO não desestabiliza a formação do filme passivante de óxidos de ferro que se forma naturalmente em pH alcalino, por outro lado, não induz a sua formação ;
- Todas as amostras submetidas a ensaios eletroquímicos em meio carbonatado (solução 1) mostraram-se passivadas. Uma vez a superfície do metal passivada, verifica-se que as amostras tratadas com BIO 10, BIO 100 e BTSE se mostram mais resistentes à dissolução eletroquímica do filme passivador;
- Em solução carbonatada e com cloretos (soluções 2a e 2b), verifica-se que o cloreto ataca o filme formado. Nas amostras BTSE e ARKOPAL ocorre a formação de um filme poroso, instável e não aderente de hematita.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são sugeridos alguns ensaios e trabalhos que podem ser desenvolvidos para garantir continuidade e complementação da pesquisa empreendida.

- Avaliar a eficácia frente à corrosão de depósitos de tensoativos BIO em concentrações diferentes de 10 e 100% ;
- Testar outros tipos de tensoativos, tanto de origem biológica como de origem petrolífera ;
- Alterar o tempo de condicionamento das armaduras nos revestimentos utilizados;
- Avaliar a duração de permanência do tratamento, através da realização de ensaios eletroquímicos após diferentes períodos de tempo ;
- Proceder à medida da impedância eletroquímica para se determinar a resistência eletroquímica imposta pelos revestimentos;
- Avaliar a eficácia dos tensoativos BIO e Arkopal-60 como inibidores de corrosão adicionados ao cimento;
- A fim de se obter resultados mais próximos da realidade, os ensaios eletroquímicos poderiam ser realizados com o condicionamento das armaduras diretamente no concreto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Gemelli, E. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização, Rio de Janeiro, LTC, 2001.
- (2) Helene, P.R.L. Corrosão em armaduras para concreto armado. São Paulo: Pini, 1986.
- (3) Dagbert, C. , Meylheuc, T. , Noelle Bellon-Fontaine, M. , Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in presence of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*.
- (4) Staudt, P.L.M. Estudo de Caso, União Dinâmica de Faculdades Cataratas, 2007.
- (5) Cascudo, O. O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas 2 ed., Pini, São Paulo, 1997.
- (6) Genti, V. Corrosão. 4ª ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S A, 2003.
- (7) Ramanathan, L.V. Corrosão e seu controle 1ª ed., Hemus Editora Ltda, São Paulo, 2003.
- (8) Helene, P.R.L. Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado, Pini, São Paulo, 2003.
- (9) Panossian, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos de Estruturas Metálicas. 1a ed. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, 1993.
- (10) Hansson, C.M., Mammoliti, L., Hope, B.B. Inhibitors in Concrete, Canada v. 28, 1998.
- (11) Andrade, C. Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras. São Paulo, Pini, 1992.
- (12) Freire K.R.R. Tese de Mestrado, Universidade do Paraná, 2005.
- (13) Broomfield, J.P. Corrosion of steel in concrete – Understanding, investigation and repair 1ª ed. Londres: E & FN SPON, 1997.
- (14) Rossi, C.G.F.T., Dantas, T.N. C.; Neto, A.A.D., Maciel, M.A.M. tensoativos : Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial, Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, 2006.
- (15) Larpent C. Tensioactifs, Techniques de l'Ingénieur, K 342, 1995.
- (16) Frollini E. Síntese, propriedades, e aplicações de tensoativos e bio-polímeros funcionalizados: um enfoque de química verde, Universidade de São Paulo, 2006.
- (17) El-Achouri, M.; Hajji, M.S.; Kertit, S.; Essassi, E.M.; Salem, M.; Coudert, R. Some surfactants in the series of 2-(alkyldimethylammonio) alkanol bromides as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution. Corrosion Science, 1995.

- (18) Hamid, Z. A.; Soror, T. Y.; El-Dahan, H. A.; Omar, A. M. A. New cationic surfactant as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Anticorrosion Methods and Materials*, 45, p. 306-311. 1998.
- (19) Branzoi, V.; Branzoi, F.; Baibarac, M. The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts. *Materials Chemistry and Physics*, 65, p. 288-297. 2000.
- (20) Dantas, T. N. C.; Ferreira Moura, E.; Scatena, H.; Dantas Neto, A. A.; Gurgel, A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. *Corrosion*, 58, p. 723-727. 2002b.
- (21) de Oliveira M. F., Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas, Tese de doutorado, USP São Paulo, 2006.
- (22) D.Zhu, W.J.Van Ooij, Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177-2197.
- (23) Schaftinghen, T. van Terryn, H. Horzengerger, F. Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel. *Electrochimica Acta*, New York, 49 n.7, p. 1113-1125, 2004.
- (24) Alsabagh, A. M.; Migahed, M. A.; Hayam, S. A. Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water). *Corrosion Science*, 48, p. 813-828. 2006.
- (25) Carrillo, P. G.; Mardaraz, C.; Pitta-Alvarez, S. I. and Giulietti, A. M. (1996). Isolation and selection of biosurfactant-producing bacteria. In *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 12, 82-84.
- (26) Oss, C. J. van and Heck, Y. S. L. (1963). Interprétation qualitative et quantitative de la précipitation par double diffusion. In *Revue d'Immunologie*, 27, No. 1-2, p. 27-41.
- (27) Tolley, W., Kotlyar, D., Van Wagoner, R. Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation, *Minerals Engineering*, v. 9, n. 6, p. 603-637, 1996.
- (28) Zhu, X., Li, J., Wadsworth, M. E., Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A*, v. 93, p. 201-210, 1994.